

DERWENT-ACC-NO: 1997-009197
DERWENT-WEEK: 199701
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium sec. battery with improved cycle characteristics - has surface of lithium-transition metal oxide coated by metal, e.g. lead@

PATENT-ASSIGNEE: SANYO ELECTRIC CO LTD [SAOL]

PRIORITY-DATA:
1995JP-0080214 (April 5, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08279357 A	October 22, 1996	N/A	007	H01M 004/58

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP08279357A	N/A	1995JP-0080214	April 5, 1995

INT-CL (IPC): H01M004/02; H01M004/58 ; H01M010/40
ABSTRACTED-PUB-NO: JP08279357A

BASIC-ABSTRACT:

The surface of anode of Li-transition metal combined oxide, is coated by metal, e.g. Pb, Mo, Bi, Cd, Ti, Sn, Cu, In, Ge, W, Sb, Ti, Re, Lu, Os, Rh, Pd, Pt, Ag, Au, and Hg.

ADVANTAGE - The Li sec. battery can suppress the reaction between combined oxide of Li-transition metals and electrolyte on the surface of positive electrode, can suppress the decomposition of electrolyte, and can improve cycle characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B5;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C1;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-279357

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-80214	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月5日	(72) 発明者	西田 伸道 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	神野 丸男 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 岡田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池の正極表面におけるリチウム-遷移金属複合酸化物と電解液との反応を抑え、電解液の分解を抑制し、サイクル特性を向上させる。

【構成】 正極材料であるリチウム-遷移金属複合酸化物の表面に、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タンゲステン、アンチモン、チタン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金及び水銀からなる群から選ばれた金属を付着させる。そして、この付着方法としては、CVD、蒸着法、スパッタリングが挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タングステン、アンチモン、チタン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金及び水銀からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素が付着されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記金属元素が、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タングステン、アンチモンからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記金属元素が、鉛、モリブデン、ビスマス、タリウム、錫、銅、インジウムからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ）であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 リチウム-遷移金属複合酸化物の表面に、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タングステン、アンチモン、チタン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金及び水銀からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素を付着させた後、前記リチウム-遷移金属複合酸化物を正極として用いることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項6】 前記金属元素が、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タングステン、アンチモンからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項7】 前記金属元素が、鉛、モリブデン、ビスマス、タリウム、錫、銅、インジウムからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項8】 前記金属元素の付着が、CVD、蒸着法、スパッタリングのいずれかであることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項9】 前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ）であることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極活性物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されている。

10 【0003】この種の電池に使用される代表的な正極活性物質としては、容易に作製できると共に、容量が大きいことから、 LiV_3O_8 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム-遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0004】然し乍ら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ十分満足の行く程度のものでないという問題がある。これは、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活性物質とする正極表面の活性が高いため、正極の表面で非水電解液が分解することに起因する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明に係る問題点を鑑みてなされたものであって、正極の表面における非水電解液の分解を抑制することにより、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0006】更には、その製造方法を提案するものである。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活性物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記正極の表面に、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)、レニウム(Re)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銀(Ag)、金(Au)及び水銀(Hg)からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素が付着されていることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、リチウム-遷移金属複合酸化物の表面に、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)、レニウム(Re)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銀(Ag)、金(Au)及び水銀(Hg)からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素を付着させた

50 後、前記リチウム-遷移金属複合酸化物を正極として用

いることを特徴とするものである。

【0009】そして、前記金属元素としては、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)からなる群から選択されたものが好ましい。

【0010】更には、この中でも、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)からなる群から選択されたものが最適である。

【0011】ここで、前記リチウム-遷移金属複合酸化物としては、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ （但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$ ）で表されるものが好適である。

【0012】また、前記金属元素の付着方法としては、CVD、蒸着法、スパッタリングが挙げられ、このいずれかであれば、均一に効率よく金属元素を添加、付着できる。

【0013】本発明の特徴は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極の表面に、特定の金属元素を付着させた点にある。それゆえ、負極材料、非水電解液など、電池を構成する他の部材については、従来のリチウム二次電池用として提案され、あるいは実用化されている種々の材料を特に制限なく使用することが可能である。

【0014】例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質、または金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料及びリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金）が例示される。

【0015】また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)、プロピレンカーボネート(PC)などの高誘電率溶

媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 が、それぞれ例示される。

【0016】

【作用】正極の表面に、特定の金属元素が付着されているので、リチウム-遷移金属複合酸化物と電解液との反応が起こりにくくなり、正極の表面での電解液の分解が抑制される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することができる。

（実施例1～22）

【正極】 LiOH 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ とを、モル比2:1:1で乳鉢にて混合し、乾燥雰囲気下にて、750℃で20時間熱処理を行った。その後、石川式らいかい乳鉢にて粉碎し、平均粒径5 μm の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。

【0018】次いで、この正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して、正極合剤を調整した。この正極合剤を2トン/cm²の成型圧で直径20mmの円板状に加圧成型した後、250℃で2時間加熱処理して正極Aを作製した。

【0019】次いで、下記条件のスパッタリングを行って、上記正極の表面に、表1及び表2に示す種々の金属を付着させ、厚さ約1 μm 程度の付着物とした。尚、この付着量は、スパッタリング時間で制御している。

（スパッタリングの条件）

真空度：1 $\times 10^{-7}$ トール(torr)

アルゴン(Ar)圧：1 $\times 10^{-5}$ トール(torr)

【0020】

【表1】

(4)

特開平8-279357

5

6

電池名	金属元素	初期放電容量 (mAh/g)	400947%後放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
BA1	鉛	153	139	91
BA2	モリブデン	152	140	92
BA3	ビスマス	152	136	89
BA4	カドミウム	151	137	91
BA5	タリウム	150	138	92
BA6	錫	152	134	88
BA7	銅	150	136	91
BA8	インジウム	151	138	91
BA9	ゲルマニウム	153	125	82
BA10	タングステン	152	120	79
BA11	アンチモン	152	123	81

【0021】

* * 【表2】

7		8		
電池名	金属元素	初期放電容量 (mAh/g)	400%17h後放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
BA12	チタン	152	100	66
BA13	レニウム	150	98	65
BA14	ルテニウム	153	101	66
BA15	オスミウム	151	103	68
BA16	ロジウム	150	105	70
BA17	イリジウム	150	108	72
BA18	パラジウム	149	97	65
BA19	白金	152	99	65
BA20	銀	150	98	65
BA21	金	151	101	67
BA22	水銀	150	100	67
X	—	153	45	29

【0022】〔負極〕負極の活物質材料である炭素粉末と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンのNMP溶液を準備する。そして、炭素粉末とポリフッ化ビニリデンの重量比が、95:5となるようにして、混練して、スラリーを調整した。負極の集電体としての銅箔に塗布する。その後、150℃で2時間真空乾燥し、圧延して、直径20mmの円板状に打ち抜いて、負極を作製した。

〔非水電解液〕エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)とからなる体積比1:1の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1M(モル/リットル)溶かして、非水電解液を調整した。

〔電池の組立て〕以上の正、負極及び非水電解液を用いて、扁平形の本発明電池BA1～BA22を組み立てた。この電池は、直径24.0mm、厚さ3.0mmの電池寸法を有する。また、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜(ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」)を使用し、これに上述の非水電解液を含浸させて使用している。

【0023】図1は、作製した本発明電池を模式的に示す。

* 断面図である。図中の本発明電池Aは、正極(正極の表面に特定の金属が付着されたもの)1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックリング8などからなる。

【0024】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池内に収納されている。正極1は、正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続されている。この結果、電池内で生じた化学エネルギーを、正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして、外部へ取り出せるようになっている。

(比較例) 正極の表面に、特定の金属元素を付着させなかったこと以外は、上述の実施例1～22と同様にして、比較電池Xを組み立てた。

〔充放電サイクル特性〕本発明電池BA1～BA22及び比較電池Xについて、充電電流密度1mA/cm²で4.3Vまで充電した後、放電電流密度3mA/cm²で2.5Vまで放電

する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、充放電サイクル特性を調べた。各電池の1サイクル目の放電容量(mAh/g)、400サイクル目の放電容量(mAh/g)及び容量維持率(%) [容量維持率(%)=(400サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100]を、先の表1及び表2に示す。

【0025】表1及び表2に示すように、正極表面に特定の金属元素を付着させた本発明電池BA1～BA22は、正極表面に金属元素を付着させなかった比較電池Xに比べ、容量維持率が高い。このことから、正極表面に付着させる金属元素としては、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)、レニウム(Re)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銀(Ag)、金(Au)及び水銀(Hg)が適することが伺える。

【0026】更に、この中でも400サイクル後の放電容量が比較的大きいという意味で、特定の金属元素として、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)が好ましく、400サイクル後の放電容量が120mAh/gを越えている。これは、本発明電池BA1～BA11の観察から明白である。

【0027】そして、特に金属元素として、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、銅(Cu)、インジウム(In)は、400サイクル後の放電容量が130mAh/gを大幅に越えており、本発明において最適な材料である。これについては、本発明電池BA1～BA8の観察から明らかである。

【0028】上記実施例では、リチウム-遷移金属複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を用いたが、本発明では種

々のリチウム-遷移金属複合酸化物を正極とするリチウム二次電池に使用できるものであり、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 < z < 2.2$)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物であれば適するものである。

【0029】また、上記実施例では、本発明を扁平形のリチウム二次電池に適用する場合を例にあげたが、本発明電池の形状に特に制限はない。例えば、スパイラル式の渦巻電極体を有する円筒形の電池であって、平板状の正極表面に上述した金属元素である金属を付着させ、有機電解液の分解を抑制することも可能である。

【0030】

【発明の効果】以上、上述したとおり、本発明によれば、充電時に正極の表面での非水電解液の分解が起こりにくい。その結果、かかる正極を使用したリチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能である。

【0031】更に、400サイクル後の放電容量が大きいので、金属元素として、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウム、ゲルマニウム、タングステン、アンチモンが望ましい。

【0032】そして、放電容量及び容量維持率の観点から、金属元素としては、鉛、モリブデン、ビスマス、カドミウム、タリウム、錫、銅、インジウムが最適な材料である。

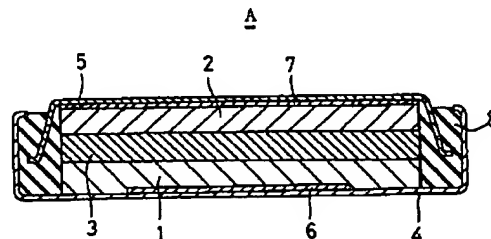
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内